

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-313770

⑤ Int.Cl.⁴C 07 D 209/48
A 01 N 43/38

識別記号

庁内整理番号

Z-7306-4C
7215-4H

⑬ 公開 昭和63年(1988)12月21日

審査請求 未請求 発明の数 4 (全8頁)

⑭ 発明の名称 イサチン誘導体、その製造法およびそれを有効成分とする除草剤

⑮ 特 願 昭62-150700

⑯ 出 願 昭62(1987)6月16日

⑰ 発 明 者 葉 賀 徹 兵庫県宝塚市高司4丁目2番1号 住友化学工業株式会社内

⑰ 発 明 者 永 野 栄 喜 兵庫県宝塚市高司4丁目2番1号 住友化学工業株式会社内

⑰ 発 明 者 榎 本 雅 行 兵庫県宝塚市高司4丁目2番1号 住友化学工業株式会社内

⑰ 発 明 者 森 田 耕 一 兵庫県宝塚市高司4丁目2番1号 住友化学工業株式会社内

⑰ 出 願 人 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地

⑱ 代 理 人 弁理士 諸 石 光 熙 外1名

最終頁に続く

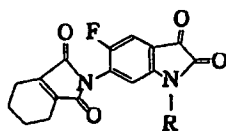
明 細 書

1. 発明の名称

イサチン誘導体、その製造法およびそれを有効成分とする除草剤

2. 特許請求の範囲

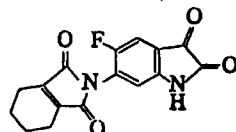
(1) 一般式



[式中、Rは低級アルキル基、低級アルケニル基または低級アルキニル基を表わす。]

で示されるイサチン誘導体。

(2) 式



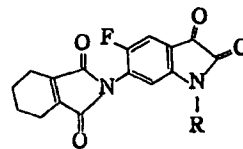
で示される化合物と一般式

R-A

(1)

[式中、Rは低級アルキル基、低級アルケニル基または低級アルキニル基を表わし、Aはハロゲン原子を表わす。]

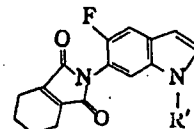
で示される化合物とを反応させることを特徴とする一般式



[式中、Rは前記と同じ意味を表わす。]

で示されるイサチン誘導体の製造法。

(8) 一般式



[式中、R'は低級アルキル基を表わす。]

で示されるインドール誘導体を酸化することを特徴とする一般式

(2)

Inventor: ENOMOTO M; HAGA T; MORITA K; NAGANO H; SATO M

Patent Family (1 patents, 1 countries)

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Update	Type
JP 63313770	A	19881221	JP 1987150700	A	19870616	198906	B

Priority Applications (no., kind, date): JP 1987150700 A 19870616

Patent Details

Patent Number	Kind	Lan	Pgs	Draw	Filing Notes
JP 63313770	A	JA	8	0	

Alerting Abstract JP A

Isatin derivatives of formula (I) are new. (R is lower alkyl, lower alkenyl or lower alkynyl).

R is typically methyl, ethyl, propyl, ispropyl, butyl, s-butyl, allyl, 1,-methyl-2-propenyl and 2-methyl-2-propenyl.

USE - As a herbicide.

USE - In an example, N-(5-fluoro indolin-2,3-dion060yl) 3,4,5,6-tetra hydrophthalimide (0.33g) was gradually added to a mixt. of NaH (0.046g) and dimethylformamide (10ml) at -10 to 0 deg.C and then stirred for 30 mins. at the same temp. Then propargyl bromdie (.014g) was added and the mixt. was stirred at room temp. for 1.5 hours.

N-(5-fluoro-1- propargylindolin-2,3-dion-6-yl)-3,4,5,6- tetrahydrophthalimide (0.13g) was obtd.

Title Terms /Index Terms/Additional Words: NEW; ISATIN; DERIVATIVE; USEFUL; HERBICIDE; OBTAIN; N; FLUORO; DI; YL; TETRA; HYDRO; PHTHALIMIDE; SODIUM; HYDRIDE; ETHYL; FORMAMIDE; FLUORO; INDOLINYL; DI; ONE

Class Codes

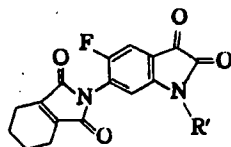
International Patent Classification

IPC	Class Level	Scope	Position	Status	Version Date
A01N-043/38; C07D-209/48			Secondary		"Version 7

File Segment: CPI

DWPI Class: C02

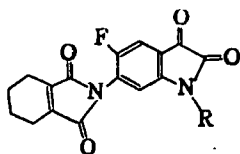
Manual Codes (CPI/A-N): C06-D01; C12-P05



[式中、R'は前記と同じ意味を表わす。]

で示されるイサチン誘導体の製造法。

(4) 一般式



[式中、Rは低級アルキル基、低級アルケニル基または低級アルキニル基を表わす。]

で示されるイサチン誘導体を有効成分として含有することを特徴とする除草剤。

8. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

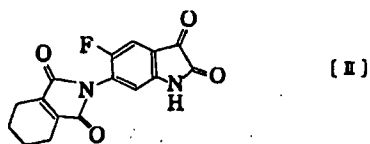
本発明は新規なイサチン誘導体、その製造法およびそれを有効成分とする除草剤に関する。

(8)

ル基または低級アルキニル基を表わす。]
で示されるイサチン誘導体 (以下、本発明化合物と記す。)、その製造法およびそれを有効成分とする除草剤を提供するものである。

次に、本発明化合物の製造法について詳しく説明する。

本発明化合物は式 [Ⅱ]



で示される化合物と一般式 [Ⅲ]



[式中、Rは前記と同じ意味を表わし、Aはハロゲン原子を表わす。]

で示される化合物とを反応させることにより得ることができる。

該反応は通常、溶媒中脱ハロゲン化水素剤の存在下で行い、反応温度の範囲は - 10 ~ 50 ℃、反応時間の範囲は 0.5 ~ 6 時間が標準的で

(5)

<従来の技術>

これ迄、イサチン誘導体が除草剤の有効成分として用い得ることは知られていない。

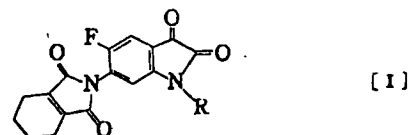
<発明が解決しようとする問題点>

現在、数多くの除草剤が使用されているが、除草効力が不十分であったり、作物と雑草間の選択性に劣ったりすることから必ずしも満足すべきものとは言い難い。

<問題点を解決するための手段>

本発明者らは優れた除草剤を開発すべく、種々検討した結果、イサチンの 6 - 位にテトラヒドロフタルイミド基を有する化合物が優れた除草効力を有し、かつ、作物と雑草間に優れた選択性を示すことを見出し、本発明に至った。

即ち、本発明は一般式 [Ⅰ]



[式中、Rは低級アルキル基、低級アルケニ

(4)

ある。反応に供される試剤の量は、式 [Ⅱ] で示される化合物 1 当量に対して一般式 [Ⅲ] で示される化合物は 1.0 ~ 1.5 当量、脱ハロゲン化水素剤は 1.0 ~ 1.5 当量である。

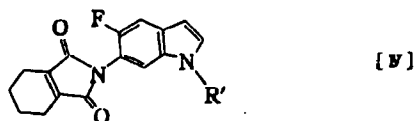
溶媒としては、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、オクタノール、シクロヘキサノール、メチルセロソルブ、ジエチレングリコール、グリセリン等のアルコール類、アセトニトリル、イソブチロニトリル等のニトリル類、ホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド等の酸アミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン等の硫黄化合物等あるいは、それらの混合物があげられる。

脱ハロゲン化水素剤としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水素化ナトリウム等の無機塩基、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド等のアルカリ金属アルコキシド等があげられる。

(6)

反応終了後の反応液は、有機溶媒抽出および濃縮等の通常の後処理を行い、必要ならば、クロマトグラフィー、再結晶等の操作によって精製することができる。

また、本発明化合物中、Rが低級アルキル基で示されるものは、一般式[V]



[式中、R'は低級アルキル基を表わす。]
で示されるインドール誘導体を酸化することにより製造することもできる。該酸化反応は例えば Frank D. Popp 著 *Advances in Heterocyclic Chemistry* 第18巻第2頁(1975年、Academic Press 発行)の記載に準じて行うことができる。即ち、一般式[V]で示されるインドール誘導体1モルに対して無水クロム酸を2/8～8モルの割合で用い、溶媒中20～150℃で反応させることによって製造される。溶媒としては酢酸、
(7)

酸、プロピオン酸等の有機酸を溶媒として、6-アミノ-5-フルオロインドール1当量に対し1.0～1.05当量の8,4,5,6-テトラヒドロフタル酸無水物とを60～150℃で反応させることにより式[II]で示される化合物が製造される。

また、一般式[V]で示される原料化合物は特願昭62-5628号明細書に記載の方法に従って製造される。

本発明化合物においてRの具体例としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、8-ブチル基、アリル基、1-メチル-2-プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、8-メチル-2-ブテニル基、2-メチル-2-ブテニル基、プロパルギル基、1-メチルプロパルギル基、1-メチル-2-ブテニル基、1-エチルプロパルギル基等が挙げられる。

本発明化合物は、優れた除草効力を有し、かつ作物と雑草間に優れた選択性を示す。すなわ

(9)

プロピオン酸等の有機酸あるいはそれらの含水混合物が用いられる。反応終了後は有機溶媒抽出および濃縮等の通常の後処理を行い、必要によりカラムクロマトグラフィー等の精製を行う。

本発明化合物の製造原料となる式[II]で示される化合物は、次のようにして製造される。

5-フルオロ-2,4-ジニトロトルエンを溶媒中(例えばN,N-ジメチルホルムアミド、1,4-ジオキサン、1,2-ジエトキシエタン等が用いられる。)、5-フルオロ-2,4-ジニトロトルエン1当量に対して1.0～1.1当量の割合のN,N-ジメチルホルムアミドジメチルアセタールと40～150℃で反応させて得られる5-フルオロ-2,4-ジニトロ-β-ジメチルアミノステレンをエタノール、プロパノール等のアルコール中、パラジウム炭素、酸化白金等の還元触媒を用いて触媒量の酸の存在下に、常圧下10～80℃で水素により還元し、関環させることによって6-アミノ-5-フルオロインドールが製造される。次いで、酢
(8)

ち本発明化合物は、畑地の茎葉処理および土壌処理において、問題となる種々の雑草、例えば、サナエタデ、スベリヒユ、シロザ、アオゲイトウ、ダイコン、ノハラガラシ、イチビ、アメリカキンゴジカ、フィールドパンジー、マルバアサガオ、ホトケノザ、シロバナチ。ウセンアサガオ、イヌホオズキ、オオイヌノフグリ、オナモミ等の広葉雑草、ヒエ、イヌビエ、エノコログサ、メヒシバ、ノスズメノテッポウ、セイバンモロコシ等のイネ科雑草等に対して除草効力を有し、しかも本発明化合物は、トウモロコシ、コムギ、オオムギ、ダイズ、ラッカセイ、ワタ、テンサイ等の主要作物に対して問題となるような薬害を示さない。

また、本発明化合物は、水田の湛水処理において、問題となる種々の雑草、例えば、タイヌビエ等のイネ科雑草、アゼナ、キカシグサ、ミゾハコベ等の広葉雑草、マツバイ等のカヤツリグサ科雑草、ウリカワ等に対して除草効力を有し、しかもイネに対しては問題となるような薬

(10)

害を示さない。

本発明化合物を除草剤の有効成分として用いる場合は、通常固体担体、液体担体、界面活性剤その他の製剤用補助剤と混合して、乳剤、水和剤、懸濁剤、粒剤等に製剤して用いる。

これらの製剤には有効成分として本発明化合物を、重量比で0.5～80%、好ましくは1～70%含有する。

固体担体としては、カオリンクレー、アッタパルジャイトクレー、ベントナイト、酸性白土、パイロフィライト、タルク、珪藻土、方解石、クルミ粉、尿素、硫酸アンモニウム、合成含水酸化珪素等の微粉末あるいは粒状物があげられ、液体担体としては、キシレン、メチルナフタレン等の芳香族炭化水素類、イソプロパノール、エチレングリコール、セロソルブ等のアルコール類、アセトン、シクロヘキサノン、イソホロン等のケトン類、大豆油、綿実油等の植物油、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、水等があげられる。

(11)

混和処理等があり、茎葉処理には、植物体の上方からの処理のほか、作物に付着しないよう雑草に限って処理する局部処理等がある。

また他の除草剤と混合して用いることにより、除草効力の増強を期待できる。さらに、殺虫剤、殺ダニ剤、殺線虫剤、殺菌剤、植物生長調節剤、肥料、土壌改良剤等と混合して用いることもできる。

なお、本発明化合物は、水田、畑地、果樹園、牧草地、芝生地、森林あるいは非農耕地の有効成分として用いることができる。

本発明化合物を除草剤の有効成分として用いる場合、その処理量は、気象条件、製剤形態、処理時期、方法、場所、対象雑草、対象作物等によっても異なるが、通常1アールあたり1g～200g、好ましくは、10g～80gであり、乳剤、水和剤、懸濁剤等は、通常その所定量を1アールあたり1リットル～10リットルの(必要ならば、展着剤等の補助剤を添加した)水で希釈して処理し、粒剤等は、通常なんら希

(18)

乳化、分散、湿展等のために用いられる界面活性剤としては、アルキル硫酸エステル塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルアリールスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテルリン酸エステル塩等の陰イオン界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル等の非イオン界面活性剤等があげられる。

その他の製剤用補助剤としては、リグニンスルホン酸塩、アルギン酸塩、ポリビニルアルコール、アラビアガム、CMC(カルボキシメチルセルロース)、PAP(酸性リン酸イソプロピル)等があげられる。

本発明化合物は、通常製剤化して雑草の出芽前または出芽後に土壌処理、茎葉処理または湛水処理する。土壌処理には、土壌表面処理、土

(12)

積することなくそのまま処理する。

展着剤としては、前記の界面活性剤のほか、ポリオキシエチレン樹脂酸(エステル)、リグニンスルホン酸塩、アビエチン酸塩、ジナフチルメタンジスルホン酸塩、パラフィン等があげられる。

<発明の効果>

本発明化合物は、畑地の土壌処理および茎葉処理、さらに水田の湛水処理において問題となる種々の雑草に対して優れた除草効力を有し、主要作物と雑草間に優れた選択性を示すことから除草剤の有効成分として種々の用途に用いることができる。

<実施例>

以下、本発明を製造例、製剤例および試験例により、さらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

まず、本発明化合物の製造例を示す。

製造例1 (本発明化合物(6)の製造)

N-(5-フルオロインドリン-2,8

(14)

ージオン-6-イル)ー8, 4, 5, 6-テトラヒドロフタルイミド0.88gを水素化ナトリウム(60%油性)0.046gとジメチルホルムアミド10mlとの混液に-10~0℃にて少量ずつ加えた。次いで同温で80分間攪拌した後、臭化プロパルギル0.14gを滴下した。滴下後室温で1.5時間攪拌した後、反応液を氷水に注ぎエーテルにて抽出した。エーテル層を水洗し無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下に溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて処理し、N-(5-フルオロ-1-プロパルギルインドリン-2, 8-ジオン-6-イル)ー8, 4, 5, 6-テトラヒドロフタルイミド0.18gを得た。 $n_D^{21.7}$ 1.5686

製造例2(本発明化合物(1)の製造)

N-(1-エチル-5-フルオロインドール-6-イル)ー8, 4, 5, 6-テトラヒドロフタルイミド2.29gを無水クロム酸1.6g、酢酸65mlおよび水5.4mlの混液に(15)

(4)	s-C ₈ H ₇	mp 185.5~186.5℃
(5)	-CH ₂ CH=CH ₂	$n_D^{21.7}$ 1.5802
(6)	-CH ₂ C≡CH	$n_D^{21.7}$ 1.5686

次に、本発明化合物の製造原料である式[II]で示される化合物の製造例を参考例として示す。

参考例 N-(5-フルオロインドリン-2, 8-ジオン-6-イル)ー8, 4, 5, 6-テトラヒドロフタルイミドの製造

(i) 5-フルオロ-2, 4-ジニトロ-β-ジメチルアミノスチレンの製造

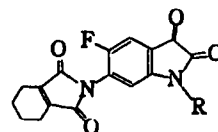
5-フルオロ-2, 4-ジニトロトルエン15g、N, N-ジメチルホルムアミドジメチルアセタール8.9gおよびジオキサン75mlの混合物を95~100℃で1.5時間攪拌した。次に室温まで放冷した後エーテルを加え生じた結晶を濾取した。結晶をさらにエーテルで洗浄して5-フルオロ-2, 4-ジニトロ-β-ジメチルア

(17)

20~80℃で加えた。次いで100℃で0.5時間攪拌した後水を加えてエーテルで抽出した。エーテル層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下に溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて処理し、N-(1-エチル-5-フルオロインドリン-2, 8-ジオン-6-イル)ー8, 4, 5, 6-テトラヒドロフタルイミド0.16gを得た。mp 198.5~199.5℃

次に、これらの製造法に準じて製造された本発明化合物のいくつかを第1表に示す。

第1表



化合物番号	R	物 性
(1)	C ₂ H ₅	mp 198.5~199.5℃
(2)	n-C ₈ H ₇	mp 62 ~ 68 °C
(8)	i-C ₈ H ₇	mp 118 ~ 119 °C

(16)

ミノスチレン5.7gを得た。mp 184~186℃

(a) 6-アミノ-5-フルオロインドールの製造

上記で得られた5-フルオロ-2, 4-ジニトロ-β-ジメチルアミノスチレン5.7gをエタノール200mlに溶解し、10%パラジウム炭素0.8gを加え、常圧下に約5.2gの水素を吹き込んだ。触媒を濾去し、濾液を減圧下に濃縮して6-アミノ-5-フルオロインドール8.8gを得た。

(a) N-(5-フルオロインドール-6-イル)ー8, 4, 5, 6-テトラヒドロフタルイミドの製造

上記で得られた6-アミノ-5-フルオロインドール8.8gと8, 4, 5, 6-テトラヒドロフタル酸無水物4.2gとを酢酸25ml中8時間加熱還流した。次いで、反応液に水を加え酢酸エチルで抽出した。酢酸エチル層を水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後減圧下に溶媒を留去し、残渣を

(18)

シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて処理し、N-(5-フルオロインドール-6-イル)-8,4,5,6-テトラヒドロフタルイミド5.4 gを得た。

mp 202~204℃

(iv) N-(5-フルオロインドリン-2,8-ジオン-6-イル)-8,4,5,6-テトラヒドロフタルイミドの製造

無水クロム酸8 g、酢酸80 mlおよび水6 mlの混合液に上記で得られたN-(5-フルオロインドール-6-イル)-8,4,5,6-テトラヒドロフタルイミド4 gを20~80℃にて添加し、次いで80~50℃にて0.5時間攪拌した。放冷後反応液に水を加えエーテルで抽出した。エーテル層を水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下に溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて処理し、目的とするN-(5-フルオロインドリン-2,8-ジオン-6-イル)-8,4,5,6

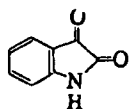
(19)

く練り合せた後、造粒乾燥して粒剤を得る。

製剤例4

本発明化合物(4)または(5)2.5部、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート8部、CMC 8部、水6.9部を混合し、粒度が5ミクロン以下になるまで湿式粉碎して懸濁剤を得る。

次に、本発明化合物が除草剤の有効成分として有用であることを試験例で示す。なお、本発明化合物は、第1表の化合物番号で示す。また、比較対照化合物としては式



で示されるイサチン(化合物記号(A)で示す。)を用いた。

また、除草効力および薬害の評価は、調査時の供試植物(雑草および作物)の出芽および生育の状況が無処理のそれと比較して全くないしほとんど違いがないものを「0」とし、供試植物

(21)

ーテトラヒドロフタルイミド1 gを得た。

mp 268.5~264.5℃

次に製剤例を示す。なお、本発明化合物は第1表の化合物番号で示す。部は重量部である。

製剤例1

本発明化合物(1)、(2)または(8)50部、リグニンスルホン酸カルシウム8部、ラウリル硫酸ナトリウム2部および合成含水酸化珪素45部をよく粉碎混合して水和剤を得る。

製剤例2

本発明化合物(5)または(6)10部、ポリオキシエチレンステチルフェニルエーテル14部、ドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム6部、キシレン80部およびシクロヘキサノン40部をよく混合して乳剤を得る。

製剤例8

本発明化合物(2)または(4)2部、合成含水酸化珪素1部、リグニンスルホン酸カルシウム2部、ペントナイト80部およびカオリンクレ-65部をよく粉碎混合し、水を加えてよ

(20)

が完全枯死または出芽若しくは生育が完全に抑制されているものを「10」として、0~10の11段階に区分し0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10で示す。

試験例1 畑地土壌表面処理試験

直径10 cm、深さ10 cmの円筒型プラスチックポットに畑地土壌を詰め、トウモロコシ、ダイズ、イヌホオズキ、イチビを播種し、覆土した。製剤例2に準じて供試化合物を乳剤にし、その所定量を1アールあたり10リットル相当の水で希釈し、小型噴霧器で土壌表面に処理した。処理後20日間温室内で育成し、除草効力を調査した。その結果を第2表に示す。



(22)

第 2 表

供試 化合物	有効成分 処理量 (g/a)	除 草 効 力			
		トウモロコシ	ダイズ	イヌホオズキ	イチビ
(2)	40	0	0	9	10
	20	0	0	9	9
(8)	40	0	0	10	10
	20	0	0	9	10
(4)	40	0	0	10	10
	20	0	0	10	10
(6)	40	0	0	10	10
	20	0	0	10	10
(A)	40	0	0	0	0
	20	0	0	0	0

試験例 2 畑地茎葉処理試験

直径 10 cm、深さ 10 cm の円筒型プラスチックポットに畑地土壌を詰め、ヒエ、マルバアサガオ、ダイコン、イチビを播種し、温室内で 10 日間育成した。その後、製剤例 2 に準じて供試化合物を乳剤にし、その所定量を 1 アールあたり 10 リットル相当の展着剤を

(2 8)

だ。灌水して水田状態にした後、ウリカワの塊茎を 1～2 cm の深さに埋め込み、更に 8 葉期のイネを移植し、温室内で育成した。6 日後（各雑草の発生初期）に製剤例 2 に準じて供試化合物を乳剤にし、その所定量を 5 ミリリットルの水で希釈し、水面に処理した。処理後 20 日間温室内で育成し、除草効力および被害を調査した。その結果を第 4 表に示す。

第 4 表

供試 化合物	有効成分 処理量 (g/a)	被害	除 草 効 力			
			イネ	タイヌビエ	広葉雑草	ホタルイ
(2)	40	1	9	9		10
(4)	40	1	9	9		10
(A)	40	0	0	1		0

含む水で希釈し、小型噴霧器で植物体の上方から茎葉処理した。処理後 20 日間温室内で育成し、除草効力を調査した。その結果を第 8 表に示す。

第 8 表

供試 化合物	有効成分処理量 (g/a)	除 草 効 力			
		ヒエ	マルバ アサガオ	ダイコン	イチビ
(1)	80	—	—	9	—
(2)	80	10	10	10	10
(8)	80	10	10	10	10
(4)	80	10	10	10	10
(5)	80	10	10	10	10
(6)	80	10	10	10	10
(A)	80	0	0	1	0

試験例 3 水田灌水処理試験

直径 8 cm、深さ 12 cm の円筒型プラスチックポットに水田土壌を詰め、タイヌビエ、広葉雑草（アゼナ、キカシグサ、ミゾハコベ）、ホタルイの種子を 1～2 cm の深さに混ぜ込ん

(2 4)

第1頁の続き

⑫発 明 者 佐 藤

良

兵庫県宝塚市高司4丁目2番1号 住友化学工業株式会社
内